



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 20/62	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/26265 (43) Date de publication internationale: 11 mai 2000 (11.05.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02646 (22) Date de dépôt international: 28 octobre 1999 (28.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/13770 30 octobre 1998 (30.10.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ALDIVIA S.A. [FR/FR]; Novacité Alpha, 27-29 Boulevard du 11 novembre 1918, F-69603 Villeurbanne (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): CHARLIER DE CHILY, Pierre [FR/FR]; 37, côte Berthaud, F-69540 Irigny (FR). (74) Mandataire: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint Simon, F-42000 Saint Etienne (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, TZ, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: POLYMERISATION METHOD BY DIELECTRIC HEATING OF UNSATURATED FATTY ACIDS, UNSATURATED FATTY ACID ESTERS, UNSATURATED HYDROCARBONS, OR UNSATURATED DERIVATIVES OF SAID PRODUCTS		
(54) Titre: PROCEDE DE POLYMERISATION PAR CHAUFFAGE DIELECTRIQUE D'ACIDES GRAS INSATURES, D'ESTERS D'ACIDES GRAS INSATURES, D'HYDROCARBURES INSATURES, OU DE DERIVES INSATURES DE CES PRODUITS		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a polymerisation method by dielectric heating of unsaturated fatty acids, unsaturated fatty acid esters, unsaturated hydrocarbons, or unsaturated derivatives of said products, and the resulting polymers and uses of said polymers. The inventive polymerisation method is characterised in that the reagent or reaction medium is subjected to dielectric heating, that is under frequencies ranging between about 30 GHz and about 3 MHz (radio frequencies or microwaves) to perform polymerisation; it is carried out with or without catalysts; the reagents are fatty acids, fatty acid esters, vegetable or animal oils, hydrocarbons such as polyterpenes or polyisobutene, or still with derivatives of said products, comprising at least an unsaturation, used on their own or mixed.</p>		
(57) Abrégé		
<p>La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras insaturés, d'hydrocarbures insaturés ou de dérivés insaturés de ces produits par chauffage diélectrique, ainsi que les polymères obtenus et utilisations de ces polymères. Selon l'invention, le procédé de polymérisation est caractérisé par le fait que le réactif ou le mélange réactionnel est soumis à un chauffage diélectrique c'est-à-dire sous fréquences comprises entre environ 30 GHz et environ 3 MHz (fréquences radio ou micro-ondes) pour opérer la polymérisation; il est mis en oeuvre avec ou sans catalyseurs; les réactifs sont des acides gras, des esters d'acides gras, des huiles végétales ou animales, des hydrocarbures du type polyterpènes ou polyisobutène, ou encore les dérivés de ces produits, comprenant au moins une insaturation, utilisés seuls ou en mélange.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**Procédé de polymérisation
par chauffage diélectrique
d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras
insaturés, d'hydrocarbures insaturés, ou de dérivés
insaturés de ces produits**

5

La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras insaturés, d'hydrocarbures insaturés ou de dérivés insaturés de ces produits, par chauffage diélectrique c'est-à-dire sous fréquences micro-ondes ou fréquences radio.

10

Les composés obtenus par polymérisation d'acides gras ou d'esters d'acides gras insaturés sont bien connus. Plus particulièrement, on peut citer les polymères obtenus à partir d'huiles végétales insaturées. Les procédés de polymérisation utilisent les doubles liaisons des acides gras ou, après un premier traitement (isomérisation), les liaisons conjuguées.

15

Les procédés actuels de préparation de ces polymères tels que les huiles soufflées ou les standolies sont caractérisés par l'utilisation de la chaleur (polymérisation thermique), en présence de catalyseurs (homogènes ou hétérogènes). L'utilisation de catalyseurs tels que l'oxygène ou l'anthraquinone permet d'obtenir des polymères de grande viscosité mais très réactifs après leur préparation ce qui n'est intéressant que pour des domaines d'application tels que les peintures où l'on demande au produit de sécher (phénomène de réticulation).

20

En revanche, dans des domaines tels que la lubrification, la cosmétique ou la pharmacie, on recherche plutôt des polymères stables aux contraintes extérieures (oxygène, eau,...). En cosmétique et en pharmacie s'ajoute parfois la contrainte d'éliminer les traces de catalyseurs.

25

Des polymères ont été développés sur ce constat : ils sont préparés à partir de triglycérides dont au moins un acide gras comprend au moins une

insaturation (conjuguées ou non), de préférence sans catalyseur et dans une atmosphère dépourvue d'oxygène. Ces développements utilisent les procédés thermiques tels que les ceintures chauffantes, les gilotermes ou les résistances qui nécessitent beaucoup de temps, ce qui généralement empêche l'obtention de polymères présentant des viscosités élevées; par ailleurs, du fait de l'importance des investissements exigés, ils sont coûteux.

L'invention permet de réduire ces inconvénients majeurs. L'utilisation de micro-ondes ou fréquences radio présente un double intérêt : d'une part l'énergie micro-onde ou haute fréquence interagit immédiatement au niveau moléculaire ; d'autre part l'énergie nécessaire est plus faible (ce sont les molécules elles-mêmes qui, polarisées par les champs électriques des micro-ondes ou fréquences radio, transforment l'énergie électromagnétique en chaleur).

Le demandeur a découvert selon un premier aspect de l'invention que la polymérisation d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras insaturés, d'hydrocarbures insaturés, de dérivés insaturés de ces produits, ou de leur mélange, par chauffage diélectrique c'est-à-dire à l'aide de fréquences micro-ondes ou fréquences radio, de préférence micro-ondes, permet d'obtenir des produits à viscosité élevée avec des temps de réaction plus avantageux.

L'invention concerne donc le procédé général de polymérisation d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras insaturés, d'hydrocarbures insaturés, de dérivés insaturés de ces produits ou de leurs différents mélanges, et des produits analogues, par chauffage diélectrique c'est-à-dire à l'aide de fréquences micro-ondes ou fréquences radio, de préférence micro-ondes.

L'emploi de l'énergie des micro-ondes est déjà connue dans l'industrie, mais dans un domaine différent, et pour répondre à des problèmes différents, notamment dans le domaine des résines époxy et analogues.

Les micro-ondes ou fréquences radio n'ont pas été décrites pour la polymérisation des produits du type ci-dessus, et en particulier pas du squalène.

Il n'a pas non plus été décrit que le squalane utilisé en cosmétique pouvait être remplacé très avantageusement par un polymère du squalène obtenu de manière peu coûteuse par le procédé selon l'invention.

5 Les gains de temps et d'énergie combinés à un coût d'investissement plus faible permettent d'établir que le procédé par chauffage diélectrique est plus rapide et plus économique.

La présente invention s'attache à la polymérisation d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras insaturés, d'hydrocarbures insaturés : huiles végétales, huiles et graisses animales, ainsi que de leurs dérivés insaturés.
10 Ces produits peuvent être utilisés sous forme brute ou raffinée, après avoir éventuellement subi un traitement préalable.

La réaction peut faire intervenir un seul réactif ou un mélange de réactifs en proportion variable.

La polymérisation est effectuée en soumettant le ou les réactifs à un
15 chauffage diélectrique c'est-à-dire un chauffage sous fréquences comprises entre environ 30 GHz et environ 3 MHz. Les fréquences micro-ondes, qui sont préférées, sont comprises entre environ 30 GHz et environ 300 MHz, préférentiellement à 2,45 GHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 2 %) ou à 915 MHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 1,4 %). Les
20 fréquences radio sont comprises entre environ 300 MHz et environ 3 MHz, préférentiellement à 13,56 MHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 0,05 %) ou à 27,12 MHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 0,6 %)

Les températures de réactions se situent entre 200 et 400°C et mieux encore de 230 à 350°C, avec une montée en température de trois à
25 soixante minutes et mieux encore de trois à vingt minutes, pendant une durée totale de réaction de quinze minutes à quinze heures, de préférence de quinze à trois cent soixante minutes, et mieux encore de quinze à cent vingt minutes, avec ou sans catalyseur, de préférence sans catalyseur, sous agitation permanente, sous atmosphère inerte ou non en fonction de ce que
30 l'on veut obtenir.

Pour la présente invention, le ou les réactifs de polymérisation peuvent être choisis parmi les huiles et graisses animales ou végétales et parmi les polyterpènes dont certains sont issus desdites huiles et graisses.

5 En tant qu'huiles ou graisses d'origine animale, on peut citer entre autres, l'huile de cachalot, l'huile de dauphin, l'huile de baleine, l'huile de phoque, l'huile de sardine, l'huile de hareng, l'huile de squal, l'huile de foie de morue, l'huile de pied de bœuf, les graisses de bœuf, de porc, de cheval, de mouton (suifs).

10 En tant qu'huiles d'origine végétale, on peut mentionner, entre autres, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graine de coton, l'huile de babassu, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de ricin déshydratée, l'huile de noisette, l'huile de germe de blé, l'huile de
15 bourrache, l'huile d'onagre, l'huile de tall.

On peut également utiliser des composants d'huiles animales ou végétales tel que le squalène extrait des insaponifiables des huiles végétales (l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de germe de maïs, l'huile de coton, l'huile de lin, l'huile de germe de blé, l'huile de son de
20 riz) ou bien contenu en grande quantité dans l'huile de squal.

En tant qu'acides gras insaturés, on peut utiliser, seul ou en mélange, et à titre d'exemples non limitatifs, un ou des acides gras monoinsaturés comme l'acide oléique, l'acide palmitoléique, l'acide myristique, l'acide pétrosélinique, l'acide érucique, etc... ; un ou des acides gras polyinsaturés comme par
25 exemple l'acide linoléique, les acides alpha-linolénique et gamma-linolénique, l'acide arachidonique ; un ou des acides comprenant des diènes conjugués ou des triènes conjugués comme l'acide licanique ou les isomères des acides linoléiques ou linoléniques ; un ou des acides comprenant un ou plusieurs groupes hydroxyles comme l'acide ricinoléique.

30 En tant qu'esters d'acides gras insaturés, on peut utiliser, seul ou en mélange, et à titre d'exemples non limitatifs, un ou des esters obtenus par estérification entre un monoalcool et/ou un polyol (seul ou en mélange), et au

moins un acide gras insaturé. On peut citer comme exemples non limitatifs de monoalcool le méthanol, l'éthanol, ou le butanol ; comme exemples non limitatifs de polyols le glycérol, le sorbitol, le néopentylglycol, le triméthylpropane, le pentaérythritol, le glycol, l'éthylène glycol, le polyéthylène glycol. On peut également utiliser comme esters d'acides gras les cires et les phospholipides.

En tant qu'hydrocarbures insaturés, on peut utiliser, seul ou en mélange, et à titre d'exemples non limitatifs, un alcène, par exemple un ou des hydrocarbures terpéniques, oxygénés ou pas, c'est-à-dire un ou des polymères de l'isoprène, ou un ou des polymères de l'isobutène, du styrène, de l'éthylène, du butadiène, de l'isoprène, du propène ou un ou des copolymères de ces alcènes.

Les dérivés insaturés de ces composés peuvent être obtenus par exemple par fonctionnalisation des insaturations restantes par toute méthode connue de l'homme de l'art comme par exemple l'hydrogénation, l'hydroxylation, l'époxydation ou la sulfonation.

De manière préférentielle, on utilisera comme réactif ou mélange réactionnel un ou des esters d'acides gras insaturés ou leurs dérivés comprenant au moins une insaturation (amides, esters d'acides gras partiellement hydrogénés, esters d'acides gras polyoxyéthylénés, etc ...), seul(s) ou en mélange avec un ou des hydrocarbures insaturés.

L'homme de métier comprendra que l'invention s'applique également aux composés analogues, c'est-à-dire dont la structure chimique autorise la même fonctionnalité des micro-ondes ou fréquences radio au regard de la polymérisation.

L'invention trouve une application particulièrement intéressante en relation avec le squalène ou spinacène. Il s'agit d'un précurseur du cholestérol que l'on trouve entre autres dans le foie des requins. Il est connu pour ses propriétés très émollientes, antifongiques et anti-bactériennes. Il possède de plus un toucher non gras, ce qui présenterait un réel avantage dans le domaine des produits cosmétiques.

On connaît à son sujet le brevet FR 2 576 303 qui opère par un raffinage de paraffines. On connaît également un procédé de fabrication décrit dans le brevet EP 0 228 980.

On sait également hydrogéner les six double liaisons du squalène pour produire le squalane, utile en cosmétologie. Cette technique est cependant très onéreuse de par sa nature, ce qui est problème pour l'industrie.

Enfin, on sait partir de sous-produits issus du raffinage d'huile d'olive pour obtenir les esters, et distiller les esters pour obtenir le squalène que l'on peut récupérer.

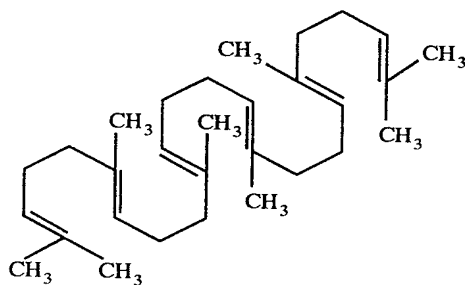
Comme on peut le constater, le squalène et ses dérivés ont été bien étudiés, ce qui est à la mesure de la valeur de ces produits pour l'industrie.

Comme indiqué plus haut, ces produits ont un grand intérêt potentiel en cosmétique. Cependant, si l'on cherche à polymériser le squalène pour obtenir un polymère utilisable en cosmétique, les procédés antérieurs utilisent un chauffage très coûteux.

L'utilisation des micro-ondes ou hautes fréquence, selon l'invention, pour polymériser le squalène, résout les problèmes énoncés plus haut.

On trouvera ci-dessous une description plus détaillée de l'application de l'invention à ces produits.

Le squalène ou spinacène, de formule empirique $C_{30}H_{50}$, est un polyterpène ayant la formule développée suivante :



Le sébum humain en comprend plus de 10% d'où son intérêt en dermatologie et en cosmétologie. En effet, le squalène assouplit la peau (caractère émollient) et participe à sa protection (antibactérien, antifongique). C'est un bon véhicule de principes actifs (application en dermatologie). Mais
5 les cosmétologues utilisent plutôt le squalane (squalène hydrogéné) car il est saturé donc plus stable à l'oxydation. Or l'hydrogénation du squalène coûte cher et apporte peu de différenciation par rapport aux hydrocarbures traditionnels tels que les huiles et cires paraffiniques.

De manière avantageuse, et selon un second aspect de l'invention, le
10 demandeur propose de substituer le squalane par du squalène, qui est polymérisé - à l'aide de fréquences micro-ondes ou fréquences radio - seul ou en combinaison avec un ou plusieurs acides gras insaturés ou esters d'acides gras insaturés ou huiles végétales ou animales ou autres hydrocarbures insaturés. Le squalane étant quelques fois remplacé par un
15 polyisobutène (hydrocarbure insaturé) hydrogéné, on peut, sans sortir de la présente invention, remplacer le squalène par un polyisobutène.

Ces huiles et graisses d'origine animale ou végétale, ainsi que leurs dérivés, peuvent subir un traitement préalable visant à les rendre plus réactifs ou au contraire moins réactifs. L'invention concerne aussi bien un réactif isolé
20 qu'un mélange réactionnel comportant deux ou plusieurs composants ou réactifs. Ces mélanges réactionnels peuvent comporter des proportions équivalentes de chaque composant ou certains composants peuvent être majoritaires.

La polymérisation est obtenue par chauffage diélectrique du réactif ou
25 du mélange réactionnel, c'est-à-dire par chauffage sous fréquences micro-ondes ou fréquences radio. La température choisie se situe de préférence entre 200 et 400°C, et mieux encore entre 220 et 350°C.

L'utilisation de fréquences micro-ondes ou fréquences radio permet d'imposer un temps de montée en température (c'est-à-dire temps pour
30 passer de la température ambiante à la température de polymérisation) choisi entre trois et soixante minutes, et mieux encore entre trois et vingt minutes.

La diminution du temps de montée en température permet de mettre rapidement le réactif dans des conditions idéales de polymérisation et ainsi de diminuer le temps total de réaction mais fait appel à une puissance énergétique plus importante sur une courte durée.

- 5 Le temps total de réaction dépend du ou des réactifs utilisés et de la viscosité que l'on souhaite obtenir, et se situe de préférence entre quinze minutes et quinze heures, de préférence entre quinze et trois cents soixante minutes et mieux encore entre quinze et cent vingt minutes. Le temps total de réaction pourra être diminué par l'utilisation de température plus élevée.
- 10 Néanmoins des températures trop élevées peuvent entraîner la dégradation des produits.

- Il faudra donc choisir un couple température de réaction / temps total de réaction qui permette une polymérisation optimale en un temps court mais sans consommation excessive d'énergie ni risque de dégradation du produit.
- 15 L'homme de métier saura opérer l'optimisation de ces paramètres au moyen d'essais de routine, selon les critères qui viennent d'être indiqués.

- La polymérisation peut se faire avec ou sans catalyseur. Les catalyseurs peuvent être homogènes ou hétérogènes. A titre d'exemple, on pourra utiliser comme catalyseur homogène l'anthraquinone, l'anhydride sulfureux, ou les sels solubles de nickel. A titre d'exemple, on peut citer
- 20 comme catalyseur hétérogène les zeolites ou les résines échangeuses d'ions sous forme acide. On utilisera préférentiellement des catalyseurs particulièrement adaptés aux fréquences radio ou fréquences micro-ondes, tels que les argiles du type montmorillonite ou bentonite, qui ont pour effet
- 25 d'augmenter l'interaction moléculaire sous chauffage diélectrique.

On vérifiera que l'agitation est suffisante pour assurer une température homogène dans le réacteur.

- On peut effectuer la polymérisation sous atmosphère normale ou riche en oxygène (par exemple pour la fabrication d'huiles soufflées) ou, de
- 30 préférence, en atmosphère inerte (en présence d'azote, d'argon, d'hélium ou autres gaz rares employés seuls ou en mélange). On opérera

préférentiellement sous pression réduite en prenant soin de renouveler l'atmosphère.

Dans le cas du squalène, l'invention consiste à réduire le nombre des liaisons non saturées en le polymérisant, seul ou en mélange avec l'un au moins des réactifs cités plus haut, à l'aide du procédé susmentionné ce qui permet d'obtenir un polymère stable à l'oxydation dont la viscosité est liée au degré de polymérisation. On apporte ainsi une seconde fonctionnalité au squalène. Ainsi le polymère obtenu, en plus de son côté émollient, sera un agent de consistance pour les formulations de produits cosmétiques. En outre, le procédé de polymérisation susmentionné coûte moins cher que le procédé d'hydrogénation qui utilise des catalyseurs coûteux.

On peut réaliser les opérations de polymérisation en « batch » (en discontinu) mais on utilisera avantageusement des procédés en continu pour des réactions limitées dans le temps.

Pour arrêter la polymérisation il suffit de baisser la température du mélange réactionnel de manière à se trouver en dessous de la température de réaction. Celle-ci dépend essentiellement du mélange réactionnel. Il est à noter que l'utilisation des micro-ondes ou fréquences radio est à ce point du mode opératoire particulièrement avantageux puisqu'il n'existe pas d'inertie due aux parois du réacteur.

Une série d'étapes supplémentaires permet de raffiner le polymère en fonction des besoins de l'utilisateur final. On peut réduire l'indice d'acide du polymère obtenu, le désodoriser, réduire sa teneur en eau, le décolorer.

Ces étapes de raffinage sont bien connues de l'homme de l'art. On peut en évoquer quelques unes.

La réduction de l'indice d'acide, qui reflète le nombre d'acides carboxyliques libres présents dans le polymère, se fait en rajoutant en excès des agents choisis parmi les alcools, les époxydes, les hydroxydes, les esters glycidiliques, seuls ou en combinaison. On neutralise ainsi l'acidité en synthétisant des esters, des sels,... Pour se faire, il suffit de réduire la

température du mélange réactionnel jusqu'à la température de réaction de ces esters, sels...

Il est à noter que l'on gagnera du temps pour cette étape grâce aux fréquences micro-ondes ou fréquences radio car les temps de réaction seront de trois minutes à trois heures en fonction des polymères contre cinq fois plus en moyenne avec des procédés de chauffage classiques.

La désodorisation peut se faire par entraînement à la vapeur. Cette opération s'effectue à des températures comprises entre 50 et 240°C.

Après cette étape, on réduit la teneur en eau soit par des procédés de chauffage traditionnels (chauffage par procédé traditionnel pour atteindre la température d'ébullition de l'eau et distillation sous vide, ou emploi de composés dessicatifs) soit, de manière avantageuse, en utilisant un chauffage diélectrique c'est-à-dire en utilisant des fréquences micro-ondes ou fréquences radio qui font réagir les molécules d'eau et permettent, là encore, un gain de temps. L'homme de l'art saura déterminer la réduction de la teneur en eau appropriée suivant l'application envisagée ; par exemple, une teneur inférieure à 500 ppm est souhaitable pour les lubrifiants.

Dans le cas où la teneur en eau du réactif ou du mélange réactionnel de départ est jugée trop importante, on effectue la réduction de la teneur en eau avant d'effectuer l'étape de polymérisation ; comme décrit ci-dessus, on peut utiliser des méthodes traditionnelles de chauffage ou, avantageusement, un chauffage diélectrique. A titre d'exemple, en procédant ainsi dans le cas où le mélange réactionnel est composé d'esters, on atténuera de manière importante les phénomènes d'hydrolyse responsables d'un indice d'acide important en fin de polymérisation.

La décoloration peut se faire grâce à l'utilisation de l'eau oxygénée ou bien en utilisant des terres décolorantes ou bien encore en passant le polymère obtenu sur des filtres à charbons actifs.

Les polymères obtenus peuvent être utilisés, à titre d'exemples non limitatifs :

- pour la préparation de peintures, colles, adhésifs si l'on choisit des réactifs siccatifs comme l'huiles de lin (fabrication de standolies ou d'huiles soufflées) ou des mélanges de réactifs siccatifs,
- pour la préparation de lubrifiants ou additifs de performance pour
5 lubrifiants si l'on choisit des réactifs moins siccatifs tels que l'huile de tournesol, l'huile de soja ou l'huile de canola,
- pour la préparation de produits cosmétiques si l'on choisit un mélange de réactifs comprenant par exemple de 0 à 100 % en poids de squalène ou de polyisobutène pour 100 à 0 % d'esters d'acides gras ou
10 d'huiles végétales insaturés (tournesol, soja, colza, ricin,...),
- pour la préparation de plastiques, de caoutchoucs,... comme additifs plastifiants.

Les exemples suivants, nullement limitatifs, illustrent l'intérêt et la portée de l'invention. Ils visent à démontrer que l'utilisation des micro-ondes
15 ou fréquences radio permet d'accélérer de manière spectaculaire la vitesse de polymérisation des réactifs. C'est pourquoi, on n'a pas rajouté les étapes de raffinage qui, bien qu'ayant un intérêt, apportent peu à la démonstration.

On a préparé des polymères en utilisant un four micro-onde Synthewave (TM) de la société Prolabo. Cet appareil est muni d'un guide
20 d'onde permettant de focaliser l'énergie micro-onde sur les réactifs. Il restitue une énergie de 300 W pour 600 W de consommation. La longueur d'onde est de 2,45 GHz. On a mis 100 ml des réactifs testés dans un réacteur en quartz de 250 ml. La machine est asservie de manière à ce que la montée en température soit identique à la montée en température observée dans la
25 méthode classique. Cela permet de mettre en évidence que les micro-ondes ont un effet catalytique. Toutefois, dans le cas des micro-ondes, il est possible de réduire le temps de montée en température de jusqu'à 80% par rapport aux méthodes de chauffage traditionnelles.

On prépare la même expérience mais avec un chauffage classique.
30 On a mis 100 ml des réactifs testés dans un réacteur de 250 ml chauffé extérieurement par des résistances.

La vitesse d'agitation est, dans les deux cas, entre 60 et 100 tours/minute (variation avec l'augmentation de viscosité).

Préparation			Chauffage micro-ondes			Chauffage classique		
Réactifs	T°C	Durée (min)	Aspect	Viscosité (Pa.s)	Indice d'iode (g I ₂ / 100 g)	Aspect	Viscosité (Pa.s)	Indice d'iode (g I ₂ / 100 g)
Tournesol	310	120	Pâteux	8,9050	68	Liquide	0,4098	97
Tournesol	290	120	Liquide	2,0541	80	Liquide	0,1542	100
Tournesol	270	120	Liquide	0,2502	99	Liquide	0,0389	120
Tournesol	310	60	Liquide	0,5830	90	Liquide	0,0423	115
Colza	310	60	Liquide	0,2915	94	Liquide	0,0356	107
Tournesol + 3 g de montmorillonite	270	25	Liquide	0,1043	106	Liquide	0,0321	123
75% Tournesol + 25 % Squalène	290	60	Liquide	0,5778	102	Liquide	0,0414	156
50% Tournesol + 50 % Squalène	290	120	Liquide	0,3365	160	Liquide	0,0261	213

- 5 La température indiquée est une température moyenne après la montée en température. Il est à noter que le gradient de température observé dans le cas du chauffage par fréquences micro-ondes, est inversé par rapport au gradient de température observé dans le cas du chauffage par voie classique. Dans le premier cas, la température aux parois du réacteur est inférieure à celle du milieu du mélange réactionnel. Dans le second cas, c'est le contraire. Il est donc important de prendre une température moyenne.
- 10

La viscosité est une viscosité dynamique à 40°C, les résultats sont en Pa.s. On a réalisé ces mesures sur un rhéomètre Carry Med (TM). C'est le résultat qui met en évidence la formation de polymères.

L'indice d'iode permet de mesurer les insaturations qui ont réagi. On a utilisé la norme NF ISO 3961.

Il apparaît que le niveau de température du mélange réactionnel influe réellement sur la viscosité finale du produit. Dans tous les cas, on constate
5 que l'utilisation des fréquences micro-ondes permet de réduire, de manière significative, les temps de réaction.

Application cosmétique

Nous avons modifié une formule de crème de soin pour les mains en remplaçant tout ou partie des ingrédients suivants par une huile de tournesol
10 polymérisée (HTP) par chauffage diélectrique à 300°C pendant une heure :

COMPOSANT	FONCTION	Formule initiale %	Formule modifiée %
HTP	Substitut	0	5
Alcool stéarique	Emulsionnant	5	4
Acide stéarique	Emulsionnant	0,4	0,2
Beurre de karité	Emollient/Emulsionnant	1	0
Eau		66,6	73,8
Glycérine	Hydratant "émulsionnant"	20	10
Autres ingrédients	Additifs divers	7	7

Les bénéfices de la formule modifiée sont les suivants :

- elle savonne moins à l'application ;
- elle est plus émolliente (elle assouplit la peau) ;
- elle forme une barrière qui préserve l'hydratation de la peau.

L'huile de tournesol polymérisée est avantageuse pour le formulateur de produits cosmétiques car :

- le pouvoir émollient de la formule est supérieur alors que l'on a augmenté la proportion en eau ;
- 5 - l'HTP a un pouvoir viscosant ;
- l'HTP est un coémulsionnant (épaississant).

Analyse des polymères

Nous avons déterminé par chromatographie liquide haute performance (IUPAC 2.508) le pourcentage de polymères de triglycérides de quatre échantillons d'huile de tournesol polymérisée ayant la même viscosité (460 cSt à 40°C) mais fabriqués à l'aide du chauffage diélectrique (CD) selon l'invention ou à l'aide du chauffage traditionnel (CT).

POLYMERES DE TRYGLYCERIDES PAR CLHP

Réf. Ech.	CD/CT	% polymères de TG	% dimères de TG	% de TG
E 106	CT	27,5	40,9	31,6
E 107	CD	24,9	75,1	
E 162	CT	33,7	37,9	28,4
E 163	CD	21,7	52,5	25,8

Les chromatogrammes des échantillons 107 et 163 présentent un épaulement original au niveau du pic de temps de rétention TR = 6,65 min.

La méthode IUPAC 2.508, utilisée pour le dosage des polymères de triglycérides est parfaitement adaptée aux polymères de triglycérides fabriqués à l'aide du chauffage traditionnel mais pas à ceux fabriqués à l'aide du chauffage diélectrique.

Nous mettons ici en évidence la spécificité des polymères obtenus par ce nouveau procédé.

Les figures 1 à 12 annexées représentent les chromatogrammes obtenus dans les conditions indiquées sur chacune des figures, par commodité de lecture.

Avantage qualitatif du procédé

Eviter le "burn-up" :

Le chauffage traditionnel, c'est-à-dire par conduction, chauffe une paroi qui elle même chauffe le produit. Les gradients de température sont très importants entre la paroi et le centre ce qui provoque, même sous agitation, des phénomènes de surchauffe des molécules au niveau des parois. Le burn-up (début de carbonisation qui peut se traduire par un vernis dans le cas des corps gras), pour les corps gras apparaît au-dessus du point de fumée qui dépend du type de produit. L'huile de tournesol a un point de fumée de l'ordre de 150°C. On assiste donc, pour la polymérisation des huiles végétales à un encrassement du réacteur qui oblige à des nettoyages importants. Dans le cas de l'utilisation du chauffage diélectrique, on ne voit pas apparaître ce phénomène. Dans le cas du chauffage traditionnel, plus on tente de réduire le temps de montée en température, plus on augmente l'encrassement du réacteur. On n'observe pas ce phénomène avec le chauffage diélectrique.

Eviter l'inertie :

Tout chauffage traditionnel a une inertie qui vient de la capacité des parois à conserver la chaleur. L'arrêt de l'appareil n'entraîne pas simultanément la baisse de température du réactif. Il existe un temps de latence. Avec le chauffage diélectrique l'arrêt des ondes provoque instantanément la baisse de la température du produit.

Avantage quantitatif du procédé

Un des grands intérêts de l'utilisation du chauffage diélectrique dans le cadre de la présente invention est de réduire considérablement les temps de montée en température sans observer de phénomènes de burn-up.

On a réalisé l'expérience suivante : on met 33 g d'huile de tournesol sous agitation dans un creuset en quartz de 40 mm de diamètre que l'on positionne dans un guide d'onde. A l'aide d'un générateur micro-ondes de fréquence 2,45 Ghz, on soumet l'échantillon à une puissance de 1 000 W. On utilise un thermomètre fluoroptique (non interférent au champ électromagnétique) mesurant la température à l'aide d'une sonde en fibre optique immergée dans l'huile durant le chauffage micro-ondes. L'huile met 75 s pour passer de 20°C à 320°C.

La deuxième expérience consiste à ne remplacer dans l'expérience que le champ électromagnétique par un flux d'air chaud qui arrive à plus de 400°C (474°C après 3 minutes) au niveau de la paroi du creuset. Non seulement l'huile met 7 minutes 30 pour arriver à 320°C mais on note un encrassement de la paroi du creuset. Cela vient du fait que le gradient de température à l'intérieur du creuset est très important. On réitère l'expérience en ne dépassant pas 377°C. L'huile met cette fois 24 minutes pour atteindre 320°C.

Tableau récapitulatif :

Chauffage	Produit	Conditions	Temps de montée à 300°C
Micro-ondes	33 g d'huile de tournesol	1 000 W	75 s
Air chaud	Idem	400 à 474°C	450 s (x 6)
Air chaud	Idem	200 à 377°C	1 440 s (x 19)

Autres matières premières présentant un intérêt

Plus l'huile végétale est polyinsaturée, plus la réaction de polymérisation de l'huile est rapide. De même, il peut être avantageux pour baisser les temps de réaction d'utiliser, en mélange avec des huiles mono ou

polyinsaturées, des huiles ayant une forte proportion d'acides gras conjugués (diènes ou triènes conjugués par exemple). Parmi ces huiles, on peut citer l'huile de bois de chine ou Tung oil (comprenant 70 à 80 % d'acide α -eleostéarique), les huiles dont on a isomérisé les acides linoléiques (huile de tournesol isomérisée par catalyse basique par exemple) de manière à obtenir une forte proportion d'acides linoléiques conjugués, les huiles issues de graines de certaines cucurbitacées (environ 20 % d'acide punicique), l'huile d'oiticia (environ 80 % d'acide licanique), l'huile de calendula (contenant plus de 55 % d'acide calendique (8t, 10t, 12c – 18 : 3) ou l'huile de ricin déshydratée.

L'huile de ricin déshydratée présente l'avantage d'être obtenue à partir d'une huile disponible en grande quantité sur le marché (la production mondiale de l'huile de ricin est de plusieurs centaines de milliers de tonnes par an – Source : *Oil World Annual*), de plus son obtention est assez facile comparée à la conjugaison des huiles riches en acide linoléique.

L'huile de ricin déshydratée est obtenue en chauffant l'huile de ricin à des températures de l'ordre de 230-250°C en présence de catalyseurs acides.

Le demandeur a découvert que l'on réduit les temps de réaction pour la déshydratation de l'huile de ricin en utilisant le chauffage diélectrique.

La composition en acide gras de l'huile de ricin est la suivante : (%) :

16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	18:1 (OH)
1	1	3	4	Trace	90

Elle contient une majorité de C18:1 (OH) ou acide ricinoléique.

Les caractéristiques typiques de l'huile sont :

	Huile de ricin N°1
Densité	0,957 - 0,961
Indice de saponification	179 - 185
Indice d'iode	82 - 88
Indice d'hydroxyde	160 - 168
Indice d'acide	2 - 3
Couleur Gardner	1 - 2
Viscosité à 25°C (St)	6,5 - 8,5

Pour l'expérience comparative, on a utilisé une huile de ricin dont l'indice d'iode était 85.

On a utilisé le matériel suivant :

	Chauffage diélectrique	Chauffage traditionnel
Réacteur	En quartz de 100 ml	En verre de 100 ml
Matériel	Synthewave™ 402 de Prolabo	Chauffe ballon à résistance électrique

On mélange 75 ml d'huile de ricin N°1 avec 4 % en poids de Montmorillonite K10. La vitesse d'agitation est 120 tours/minute. On monte de la température ambiante à 230°C en 20 minutes sous atmosphère d'azote puis on maintient la température à 230°C sous vide pendant 200 minutes pour le chauffage classique et 80 minutes pour le chauffage diélectrique. Les produits obtenus sont filtrés et analysés.

Résultats comparatifs :

Mode de chauffage	N2 puis vide	Catalyseur	Température (°C)	Temps (min.)	Viscosité (St à 25°C)	Indice d'iode (gl2/100g)	Indice d'acide (mgKOH/g)
Diélectrique	Oui	4 % Montmorillonite K10	230	80	3,4	134	< 12
Traditionnel	Oui	4 % Montmorillonite K10	230	200	4,7	117	< 9

Lorsque l'on déshydrate l'huile de ricin, la viscosité baisse et l'indice d'iode augmente. Cette expérience montre que la déshydratation de l'huile de ricin est plus rapide sous chauffage diélectrique que sous chauffage traditionnel. On a gagné deux heures de temps de réaction pour un résultat supérieur.

Cette huile de ricin déshydratée par chauffage diélectrique peut être ensuite utilisée pour la polymérisation avec une huile végétale mono ou polyinsaturée comme l'huile de colza ou l'huile de tournesol. On obtient ainsi en une heure sous atmosphère inerte des copolymères de très grande viscosité.

L'invention concerne également les polymères ainsi obtenus, et leurs applications en dermatologie et cosmétologie, ou pour la préparation d'additifs, notamment pour lubrifiants, matières plastiques, caoutchouc et analogues.

L'invention concerne également les produits dermatologiques ou cosmétiques ainsi obtenus, ou contenant au moins un tel polymère, ainsi que lesdits additifs, notamment pour lubrifiants, matières plastiques, caoutchouc et analogues.

L'invention concerne enfin les produits industriels contenant au moins un tel additif.

La présente invention a été décrite à titre explicatif et non limitatif. Il pourra, bien entendu, y être apporté toute modification utile sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de polymérisation d'acides gras insaturés, d'esters d'acides gras insaturés, d'hydrocarbures insaturés, de dérivés insaturé de ces composés, seuls ou en mélange, caractérisé par le fait que le réactif ou le mélange réactionnel est soumis à un chauffage diélectrique pour opérer la polymérisation.
2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce le chauffage est effectué par utilisation de fréquences micro-ondes.
3. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce le chauffage est effectué par utilisation de fréquences radio.
4. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec ou sans catalyseurs.
5. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les réactifs sont acides gras, des esters d'acides gras, des huiles végétales ou animales, des hydrocarbures du type polyterpènes ou polyisobutène, ou encore les dérivés de ces produits, comprenant au moins une insaturation, utilisés seuls ou en mélange.
6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les réactifs sont choisis parmi les huiles végétales ou animales insaturées (huile de colza, huile de tournesol, huile de soja, huile de ricin,...), dont les insaturations sont conjuguées ou non.
7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute au réactif ou au mélange réactionnel des catalyseurs hétérogènes ou homogènes.
8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute au réactif ou au mélange réactionnel des

catalyseurs répondant aux fréquences radio ou aux fréquences micro-ondes, tel que la montmorillonite.

9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est placé dans un réacteur de type batch ou discontinu adapté pour recevoir des fréquences micro-ondes ou fréquences radio.

10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est placé dans un réacteur adapté pour faire des réactions en continu.

11. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les fréquences sont comprises entre environ 30 GHz et environ 300 MHz.

12. - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les fréquences sont 2,45 GHz ou 915 MHz.

13. - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les fréquences sont comprises entre environ 300 MHz et environ 3 MHz.

14. - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les fréquences sont 13,56 MHz ou 27,12 MHz.

15. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température à laquelle est soumis le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est comprise entre 200 et 400°C, préférentiellement entre 220 et 350°C.

16. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de montée en température est choisi entre 3 et 60 minutes, de préférence entre 3 et 20 minutes.

17. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de réaction est compris entre 15

minutes et 15 heures, de préférence entre 15 minutes et 360 minutes, de préférence encore entre 15 et 120 minutes.

18. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue la polymérisation sous
5 atmosphère normale ou riche en oxygène ou de préférence inerte ; sous pression réduite, de préférence entre 50 et 10 mm de mercure ; en renouvelant régulièrement l'atmosphère.

19. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on arrête la polymérisation en laissant
10 refroidir ou en refroidissant le réactif ou le mélange réactionnel à une température inférieure à la température de polymérisation et ce suivant la viscosité que l'on souhaite obtenir.

20. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on procède à la neutralisation de l'acidité
15 en rajoutant un excès d'agents tels que des alcools, des époxydes, des esters glycidiliques, des hydroxydes seuls ou en combinaison.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on procède à une désodorisation par entraînement à la vapeur.

22. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on procède à une réduction de la teneur
20 en eau avant ou après la polymérisation.

23. - Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on réuit la teneur en eau par chauffage diélectrique à une température comprise entre
25 100°C et 220°C.

24. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on procède à une décoloration des produits obtenus.

25. - Procédé selon l'une quelconque des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce que l'on polymérise le squalène.

26. - Polymères caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

27. - Polymères selon la revendication 26, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par la polymérisation, suivant le procédé selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 25, de polyterpènes, seuls ou en mélanges avec des acides gras, des esters d'acides gras, des huiles végétales ou animales, comprenant au moins une insaturation.

28. - Polymères selon la revendication 26, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par la polymérisation, suivant le procédé selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 25, d'au moins un squalène d'origine animale, végétale et synthétique.

29. - Polymères selon la revendication 26, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par la polymérisation, suivant le procédé selon l'une
15 quelconque des revendications 1 à 25, de polyisobutènes, seuls ou en mélange, avec des acides gras, esters d'acides gras, huiles végétales ou animales, comprenant au moins une insaturation.

30. - Polymères selon la revendication 26, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par la polymérisation, suivant le procédé selon l'une
20 quelconque des revendications 1 à 25, d'huiles végétales insaturées, comme l'huile de tournesol, l'huile de bois de Chine ou "Tung oil", les huiles dont on a isomérisé les acides linoléiques, les huiles de cucurbitacées, l'huile d'oïticia, l'huile de calendula, et notamment l'huile de ricin déshydratée.

31. - Produits dermatologiques ou cosmétiques obtenus avec les, ou contenant au moins un des polymères selon l'une quelconque des
25 revendications 26 à 30.

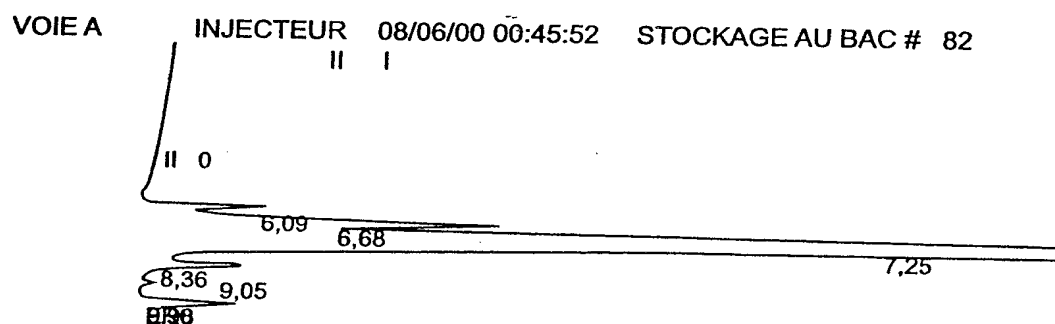
32. - Utilisation des polymères selon les revendications 26 à 30 pour la préparation d'additifs, notamment pour lubrifiants, matières plastiques, caoutchouc.

33. - Additifs selon la revendication 32, caractérisés en ce qu'ils
30 contiennent au moins un polymère selon la revendication 30.

34. - Produits industriels caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un additif selon la revendication 33.

1 / 12

REFERENCE IT 1 :
3 % de polymères de triglycérides



DONNEES SAUVEGARDEES AU BAC # 82

REF3%		08/06/00 00:45:52	VOIE= "A"	PS= 1.
DOSSIER 1.	METHODE 0.	ESSAI 128	INDICE/INDEX 128	BAC 82
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur
1	0,64	6,09	85118	02 0,645 %
2	2,99	6,68	397708	02 3,014 %
3	95,558	7,25	12709511	02 96,341 %
4	0,729	8,36	96935	08 100 %
5	0,038	9,05	5112	05
6	0,044	9,98	5895	01
TOTAL	100,		13300279	

3,659 % polymères TG + dimères

TG = Triglycérides

FIG. 1

2 / 12

REFERENCE IT 2 :
3 % de polymères de triglycérides

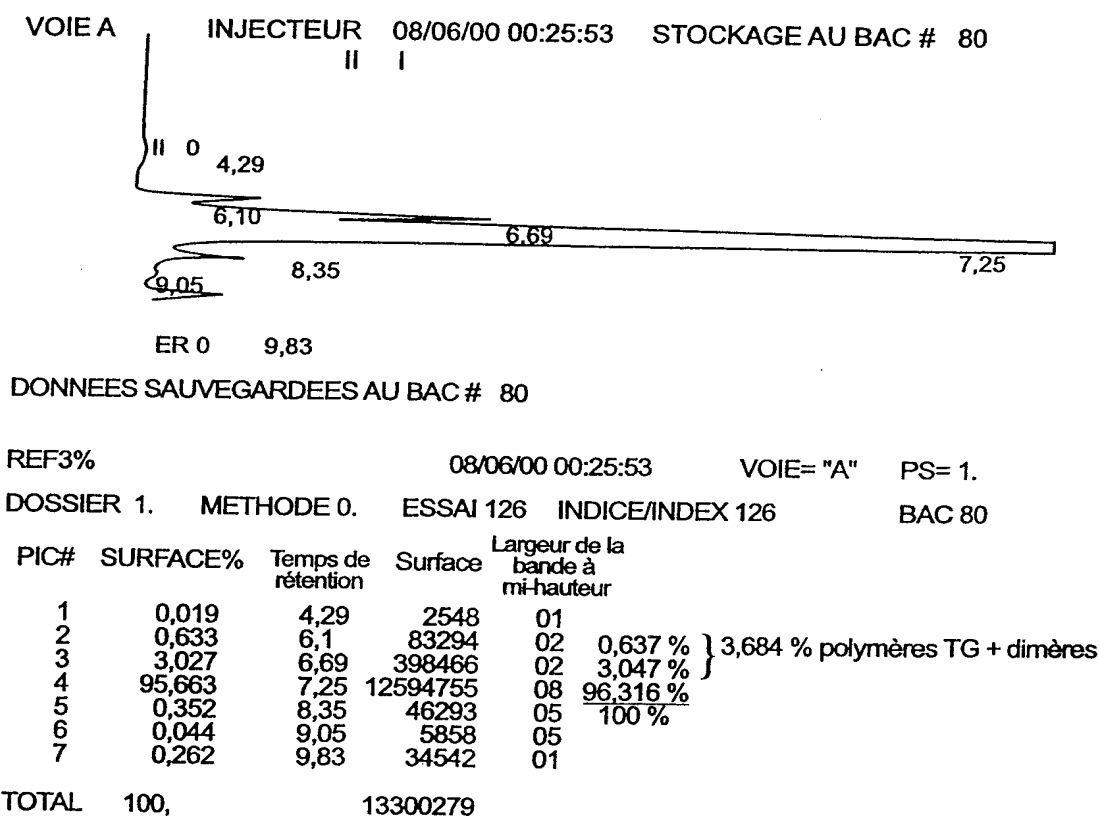
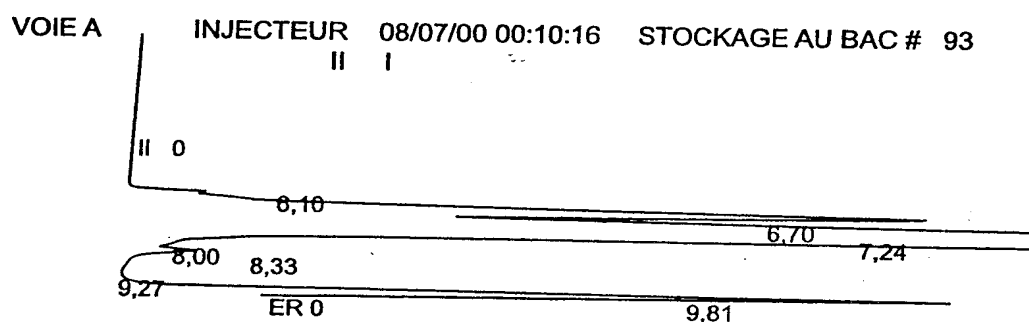


FIG. 2

3 / 12

REFERENCE IT 3 :
7,5 % de polymères de triglycérides



DONNEES SAUVEGARDEES AU BAC # 93

REF7,5% 08/07/00 00:10:16 VOIE= "A" PS= 1.

DOSSIER 1. METHODE 0. ESSAI 139 INDICE/INDEX 139 BAC 93

PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	0,351	6,1	47236	02	0,361 %
2	7,215	6,7	969610	02	7,428 %
3	89,56	7,24	12035742	09	92,211 %
4	0,216	8,33	29047	05	100 %
5	2,658	9,81	357184	03	

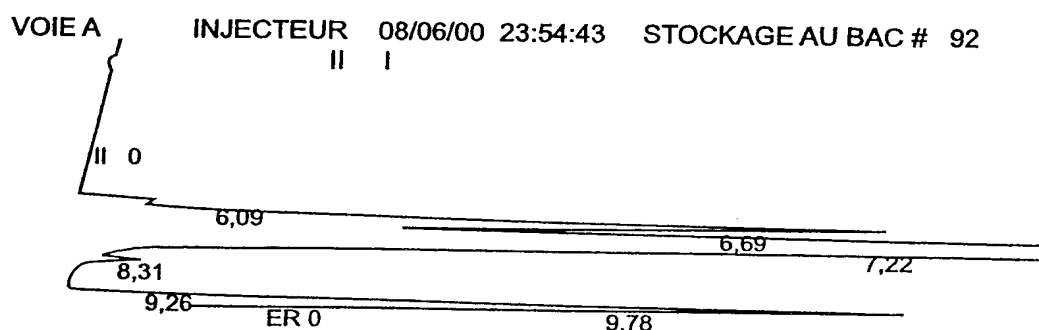
7,789 % polymères TG + dimères

TOTAL	100,	13438819
-------	------	----------

FIG. 3

4 / 12

REFERENCE IT 4 :
7,5 % de polymères de triglycérides



DONNEES SAUVEGARDEES AU BAC # 92

REF7,5% 08/06/00 23:54:43 VOIE= "A" PS= 1.

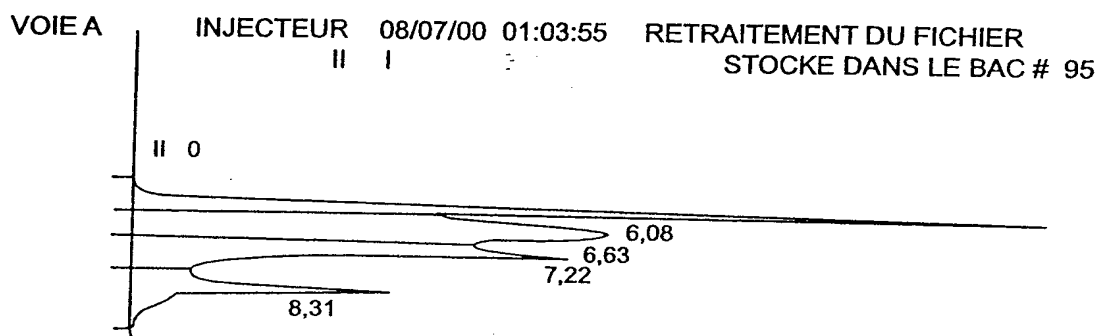
DOSSIER 1. METHODE 0. ESSAI 138 INDICE/INDEX 138 BAC 92

PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	0,349	6,09	47114	02	0,360 %
2	7,192	6,69	972017	02	7,427 %
3	89,296	7,22	12068838	08	92,213 %
4	0,215	8,31	29071	05	<u>100 %</u>
5	2,949	9,78	398532	03	
TOTAL	100,		13515572		

FIG. 4

5 / 12

ECHANTILLON 106

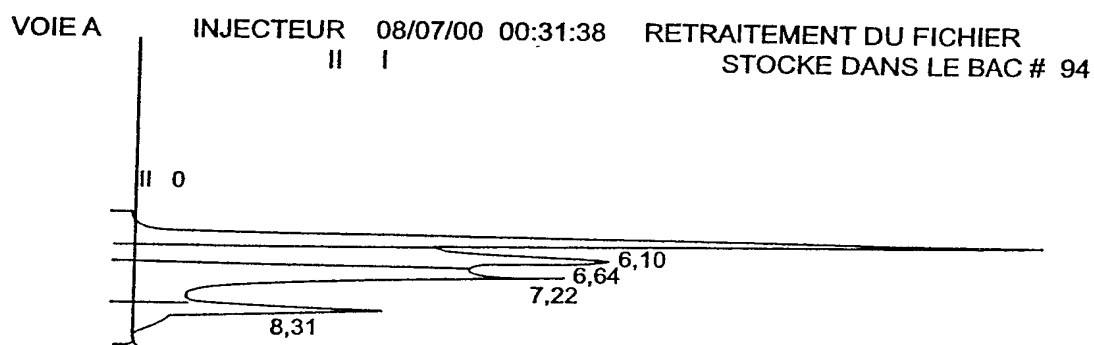


E106			08/07/00	01:03:55	VOIE= "A"	PS= 1.
DOSSIER 1.	METHODE 0.		ESSAI 177	INDICE/INDEX 177		BAC 95
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur		
1	24,075	6,08	3470634	02	27,600 %	} 68,535 % polymères TG + dimères
2	35,707	6,63	5147610	02	40,935 %	
3	27,446	7,22	3956637	02	31,465 %	
4	12,773	8,31	1841311	03	100 %	
TOTAL	100,		14416192			

FIG. 5

6 / 12

ECHANTILLON 106



E106 08/07/00 00:31:38 VOIE= "A" PS= 1.
 DOSSIER 1. METHODE 0. ESSAI 181 INDICE/INDEX 181 BAC 94

PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	23,841	6,1	4031129	02	27,336 %
2	35,681	6,64	6033114	02	40,912 %
3	27,692	7,22	4682389	02	31,752 %
4	12,787	8,31	2162076	03	100 %

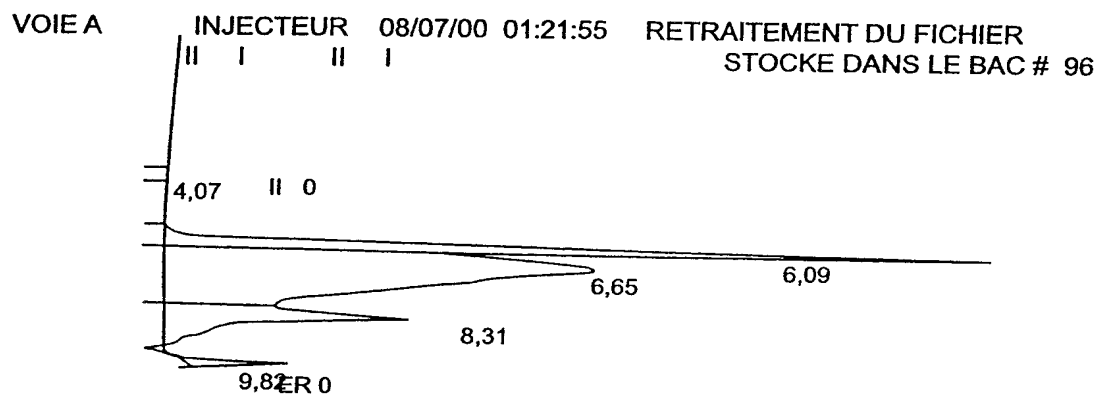
68,248 % polymères TG + dimères

TOTAL 100, 16908708

FIG. 6

7 / 12

ECHANTILLON 107



08/07/00 01:21:55 VOIE="A" PS= 1.

DOSSIER 1. METHODE 0. ESSAI 166 INDICE/INDEX 166 BAC 96

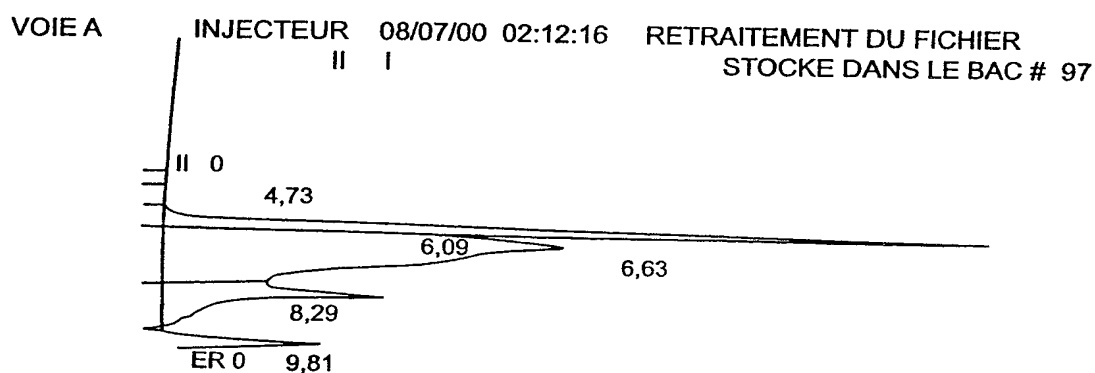
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	0,019	1,07	3296	01	
2	20,488	6,09	3598031	02	24,673 %
3	62,549	6,65	10984589	02	75,327 %
4	14,955	8,31	2626366	02	100 %
5	1,988	9,82	349165	03	
TOTAL	100,		17561447		

polymères TG
dimères + TG ?

FIG. 7

8 / 12

ECHANTILLON 107



08/07/00 02:12:16 VOIE= "A" PS= 1.

DOSSIER 1. METHODE 0. ESSAI 164 INDICE/INDEX 164 BAC 97

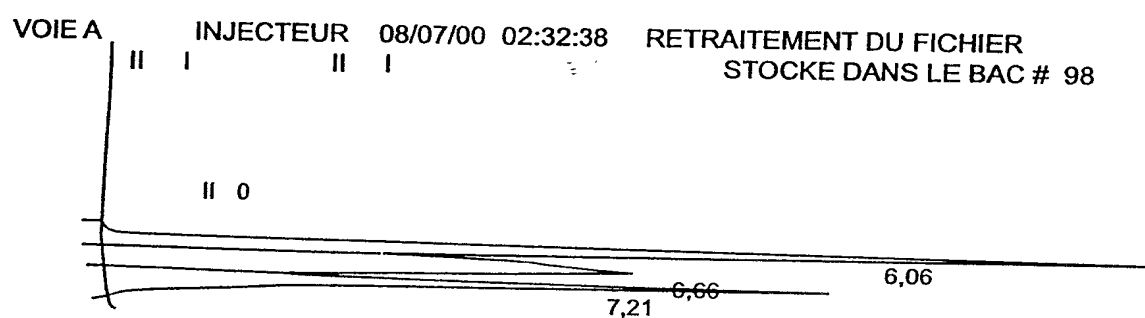
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	0,021	4,73	3431	01	
2	21,028	6,09	3369172	02	25,148 %
3	62,587	6,63	10027684	02	74,852 %
4	15,269	8,29	2446398	08	100 %
5	1,094	9,81	175310	05	
TOTAL	100,		16021995		

polymères TG
dimères + TG ?

FIG. 8

9 / 12

ECHANTILLON 162

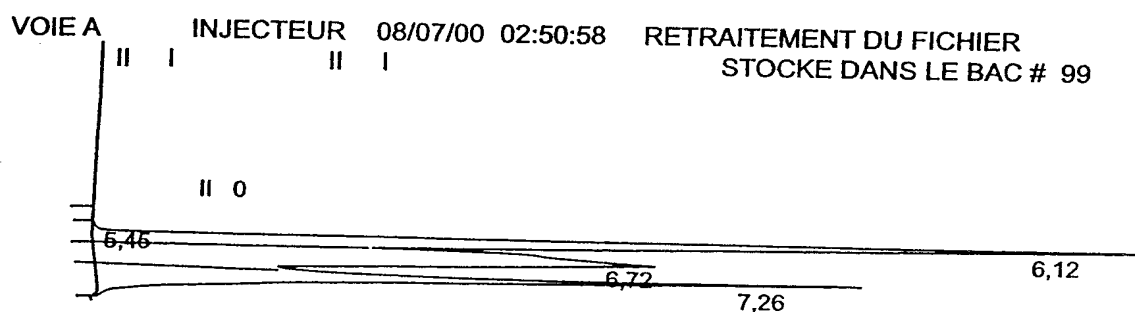


E162	08/07/00 02:32:38		VOIE= "A"		PS= 1.
DOSSIER 1.	METHODE 0.	ESSAI 193	INDICE/INDEX 195		BAC 98
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	33,662	6,06	5543485	02	polymères TG
2	37,893	6,66	6240182	02	dimères TG
3	28,445	7,21	4684318	03	TG
TOTAL	100,		16467985		

FIG. 9

10 / 12

ECHANTILLON 162

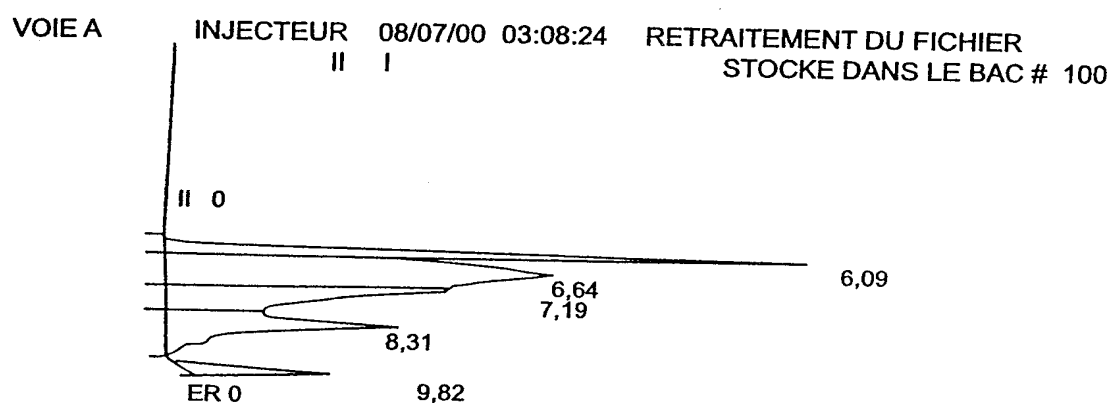


E162			08/07/00 02:50:58	VOIE= "A"	PS= 1.
DOSSIER 1.	METHODE 0.	ESSAI 194	INDICE/INDEX 196		BAC 99
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur	
1	33,701	6,12	5847986	02	polymères TG
2	38,011	6,72	6595803	02	dimères TG
3	28,288	7,26	4908778	03	TG
TOTAL	100,		17352567		

FIG. 10

11 / 12

ECHANTILLON 163



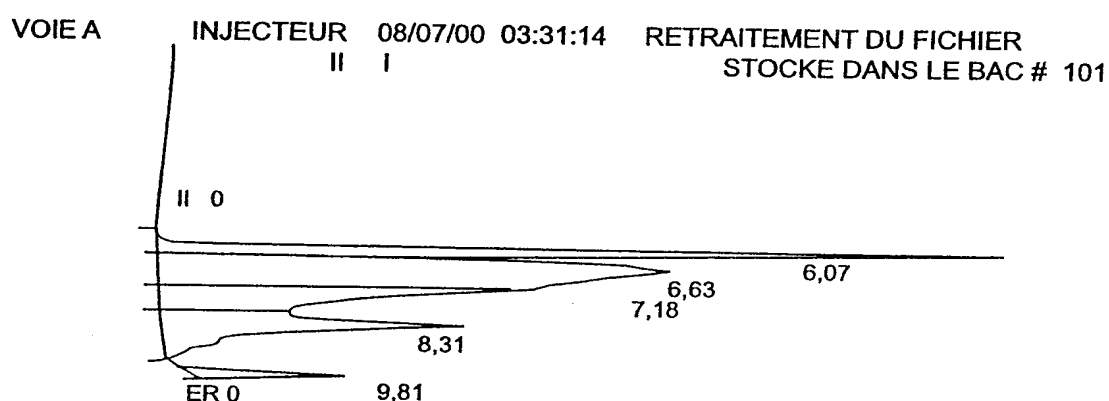
ECH163		08/07/00 03:08:24		VOIE= "A"		PS= 1.	
DOSSIER 1.		METHODE 0.		ESSAI 157		INDICE/INDEX 157	
						BAC 100	
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur			
1	17,677	6,09	2760050	02	21,759 %	} 73,563 % polymères + dimères TG	
2	42,086	6,64	6571236	02	51,804 %		
3	21,477	7,19	3353372	02	26,437 %		
4	15,305	8,31	2389733	02	100 %		
5	3,454	9,82	539327	03			
TOTAL	100,		15613718				

73,563 % polymères + dimères TG

FIG. 11

12 / 12

ECHANTILLON 163



ECH163		08/07/00 03:31:14		VOIE= "A"		PS= 1.			
DOSSIER 1.		METHODE 0.		ESSAI 156		INDICE/INDEX 156		BAC 101	
PIC#	SURFACE%	Temps de rétention	Surface	Largeur de la bande à mi-hauteur					
1	17,8	6,07	3621892	02	21,694 %	} 75,005 % polymères + dimères TG			
2	43,742	6,63	8900448	02	53,311 %				
3	20,509	7,18	4173070	02	24,995 %				
4	15,427	8,31	3139011	02	100 %				
5	2,522	9,81	513240	03					
TOTAL		100,	20347661						

FIG. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/02646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F20/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D. JOHNSON: "SYNTHESIS OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYMERS BY MICROWAVE RADIATION" IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 18, no. 1, June 1975 (1975-06), page 221 XP002106501	1
A	DE 15 43 013 A (HENKEL & CIE) 6 November 1969 (1969-11-06)	
A	FR 2 199 754 A (SCHERING A.G.) 12 April 1974 (1974-04-12)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2000

Date of mailing of the international search report

24/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter: International Application No

PCT/FR 99/02646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1543013	A	06-11-1969	NONE
FR 2199754	A	12-04-1974	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No

PCT/FR 99/02646

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F20/62

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie ^a	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	D. JOHNSON: "SYNTHESIS OF HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYMERS BY MICROWAVE RADIATION" IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 18, no. 1, juin 1975 (1975-06), page 221 XP002106501 ----	1
A	DE 15 43 013 A (HENKEL & CIE) 6 novembre 1969 (1969-11-06) ----	
A	FR 2 199 754 A (SCHERING A.G.) 12 avril 1974 (1974-04-12) -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

^a Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/02646

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1543013 A	06-11-1969	AUCUN	
FR 2199754 A	12-04-1974	AUCUN	